

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017531

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C07C211/54
 B01J 31/24
 C07C209/10
 C07C209/60
 C07C211/56
 C07C211/58
 C07C211/59
 C07C213/02
 C07C217/92
 C07F 5/02
 // C07B 61/00

(21)Application number : 08-176226

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

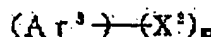
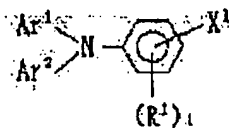
(22)Date of filing : 05.07.1996

(72)Inventor : SATO TADAHISA

(54) PRODUCTION OF AROMATIC TERTIARY AMINE COMPOUND AND ITS SYNTHETIC INTERMEDIATE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject compound useful as an organic electroluminescent material, an electrophotographic material, etc., in high yield readily by a cross coupling reaction between carbon atoms of an aromatic group using a palladium catalyst.

SOLUTION: A cross coupling reaction is carried out between carbon atoms of an aromatic group by using a palladium catalyst, for example, a compound of formula I (Ar¹ and Ar² are each an aromatic group; X¹ is a halogen, an alkane or an allenesulfonyloxy; Ar¹ and Ar² may be bonded to form a ring; R¹ is a substituent group; (l) is 0-4) and a compound of formula II (Ar³ is a monofunctional to hexafunctional aromatic group; X² is a group to be bonded by Mg, Zn, B, Cu, Al, Si or Sn; (m) is 1-6) are subjected to cross coupling to give a compound containing two or more aromatic amines and at least one aromatic hydrocarbon-based ring collected group.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

Searching PAJ

2/2 ページ

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17531

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/54		8828-4H	C 0 7 C 211/54	
B 0 1 J 31/24			B 0 1 J 31/24	X
C 0 7 C 209/10		8828-4H	C 0 7 C 209/10	
209/60		8828-4H	209/60	
211/56		8828-4H	211/56	
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 44 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平8-176226

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月5日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 佐藤 忠久

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フイルム株式会社内

(54) 【発明の名称】 芳香族三級アミン化合物の製造方法及びその合成中間体

(57) 【要約】

【課題】種々の置換基を有する芳香族第三級アミン化合物の製造方法を提供する。

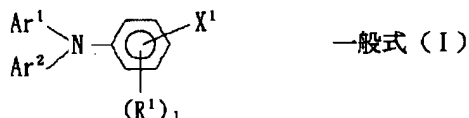
【解決手段】分子内に少なくとも2つの芳香族三級アミンを有し、かつ少なくとも1つの芳香族炭化水素環系環集合基を有する化合物を合成する際に、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いる芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に少なくとも2つの芳香族三級アミンを有し、かつ少なくとも1つの芳香族炭化水素環系環集合基を有する化合物を合成する際に、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いることを特徴とする芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式(I)で表わされる化合物と一般式(II)で表わされる化合物をクロスカップリングすることを特徴とする請求項(1)記載の芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【化1】



(式中、Ar¹ および Ar² は芳香族基を表し、X¹ はハロゲン原子又はアルカンもしくはアレンスルホニルオキシ基を表わす。Ar¹ と Ar² は結合して環を形成してもよい。R¹ は置換基を表わし、1は0ないし4の整数を表わす。)

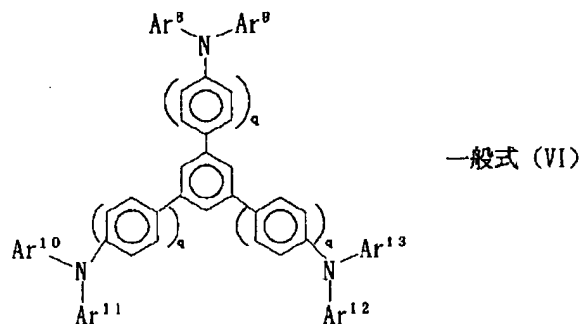
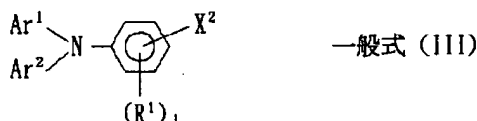
【化2】



(式中、Ar³ は1~6価の芳香族基を表わし、X² はマグネシウム、亜鉛、銅、ホウ素、アルミニウム、ケイ素又はスズ元素で結合する基を表わす。mは1ないし6の整数を表わす。)

【請求項3】 一般式(III)で表わされる化合物と一般式(IV)で表わされる化合物をクロスカップリングすることを特徴とする請求項(1)記載の芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【化3】



(式中、Ar⁸、Ar⁹、Ar¹⁰、Ar¹¹、Ar¹²、および Ar¹³は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わす。qは1以上の整数を表わす。)

【請求項7】 製造する芳香族三級アミンが一般式 (VI)

(式中、Ar¹、Ar²、R¹、および1は前記一般式(I)で定義した基および数と同義であり、X²は前記一般式(II)で定義した基と同義である。)

【化4】

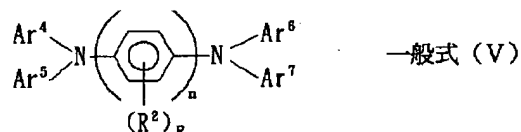


(式中、Ar³ および m は前記一般式(II)で定義した基および数と同義であり、X¹ は前記一般式(I)で定義した基と同義である。)

【請求項4】 クロスカップリング反応に作用する触媒が0価のパラジウム金属錯体であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【請求項5】 製造する芳香族三級アミンが一般式(V)であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【化5】



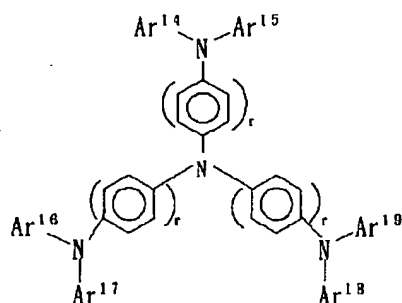
(式中、Ar⁴、Ar⁵、Ar⁶ および Ar⁷ は置換もしくは無置換のフェニル、又はナフチル基を表わす。R² は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、又はジアルキルアミノ基を表わす。nは2以上の整数、pは0ないし4の整数を表わす。)

【請求項6】 製造する芳香族三級アミンが一般式(VI)であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【化6】

I)であることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の製造方法。

【化7】

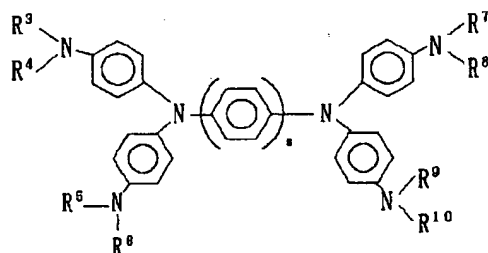


一般式 (VII)

(式中、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} 、 Ar^{17} 、 Ar^{18} 、および Ar^{19} は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わす。 r は2以上の整数を表わす。)

【請求項8】 製造する芳香族三級アミンが一般式(VII)であることを特徴とする請求項5記載の製造方法。

【化8】

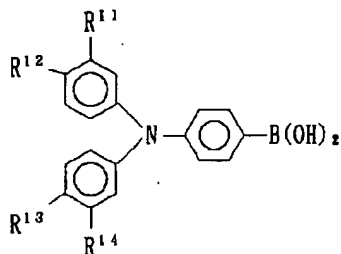


一般式 (VIII)

(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、および R^{10} は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 s は2ないし4の整数を表わす。)

【請求項9】 一般式 (IX) で表わされる化合物。

【化9】



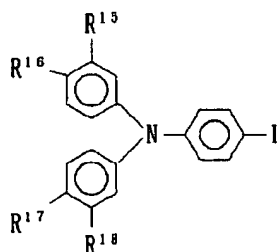
一般式 (IX)

(式中、 R^{11} および R^{14} は水素原子又は低級アルキル基、 R^{12} および R^{13} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、低級ア

ルコキシ基又はニトロ基を表わす。)

【請求項10】 一般式 (X) で表わされる化合物。

【化10】



一般式 (X)

(式中、 R^{15} および R^{18} は水素原子又は低級アルキル基、 R^{16} および R^{17} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級アルコキシ基、低級

ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、又はニトロ基を表わす。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} がすべて同時に水素原子であることはない。又、 R

¹⁶とR¹⁷が同時に低級アルキル基であることはない。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)材料、又は電子写真用材料、又は光記録材料用などの近赤外染料用原料として有用な芳香族第三級アミン化合物の製造方法及びその合成中間体に関する。詳しくは、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いた分子内に少なくとも2つの芳香族第三級アミンを含む化合物の高収率製造方法及び、この反応に有用な合成中間体に関する。

【0002】

【従来の技術】バンスライクおよびタンらは例えば米国特許第4,539,507号、同第4,720,432号、特開平5-234,681号においてフェニル基、フェニレン基、又はビフェニレン基を含む芳香族第三級アミンを内部接合有機EL装置の正孔注入・輸送帯域に使用すると光出力の安定性が向上し、それによって動作寿命が延びることを明らかにした。その後更なる光出力の安定性を計るためにこの正孔注入輸送帯域に用いる芳香族第三級アミンの改良は多くの研究者により試みられ、多くの特許出願および学術文献への報告がなされている。その例をあげればビフェニル系の第三級アミンに関して Japanese Journal of Applied Physics, 27, L269(1988)、特開昭59-194393号、Appl. Phys. Lett. 66, 2679(1995)、特開平5-234681号、同7-331238号、同8-48656号、およびWO95/09147号など、スターバースト系の第三級アミンに関して、Appl. Phys. Lett. 65, 807(1994)、特公平7-110940号などがある。

【0003】電子写真用材料としても芳香族第三級アミンは重要であり、正孔輸送材への利用が特許出願されており、例えば特開昭58-32372号、同63-235946号、特開平1-142657号があげられる。そして、既に小型の普通紙コピー機には芳香族第三級アミン化合物が実用されており、安価なコピー機の普及に貢献している。

【0004】また、ジアルキルアミノ基を共役位に有する芳香族第三級アミンは、その酸化体が光記録材料用などの近赤外染料などとして有用であることが、例えば米国特許3,484,467号、同3,575,871号、特開平6-321872号に開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、種々の用途に芳香族第三級アミンは有用な化合物であるが、それらの中のビフェニル基などを有するポリフェニル系芳香族第三級アミンの合成方法は、主にウルマン型反応を用いる方法が常法であった(米国特許4,764,625号)。この方法は、銅触媒を用い、塩基性条件下でハロゲン化アリール(主にヨウ化アリール)とジアリールア

ミンを反応させて、炭素-窒素結合を結合させることを特徴とする。この方法は単純な芳香族第三級アミンを合成する場合には有効な方法であるが、高温(>160℃)かつ、長時間を要する反応であるため、出発物質や生成物が、熱や塩基に不安定な場合には利用できなかった。また一般に反応時間が長く収率が低く、高純度品が得るための精製が容易でないなど生産性が低いことも問題であった。最近城田らは、グリニャール試薬と二価のニッケル錯体を用いて、芳香族第三級アミンを分子内に有する化合物の合成法を開示しているが(特開平7-53955号、J. Mater. Chem., 2, 1109(1992))ニッケルは近年その発ガン性が問題となっており、工業的規模での製造では使用しにくい金属触媒である。更に近赤外吸収染料用のビフェニル基を有する芳香族第三級アミンの合成には、強い発ガン性により、製造禁止物質になっているベンジジンを避けなければならないことも大きな問題であった(米国特許公報3,484,467号、特開平6-321872号)。

【0006】本発明が解決しようとする課題は、ビフェニル基のような多環系環集合基と少なくとも2つの芳香族第三級アミンを分子内に有する化合物の合成の困難さであり、発明の目的は、穏やかな条件下で、安全性に問題がある原料を用いることなく、種々の置換基を有する前記芳香族第三級アミン化合物の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討した結果、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いることにより、前記の目的が達成できることを見出し、その知見に基づき、本発明をなすに至った。

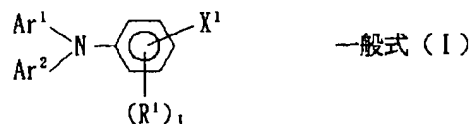
【0008】すなわち、本発明は

(1) 分子内に少なくとも2つの芳香族第三級アミンを有し、かつ少なくとも1つの芳香族炭化水素環系環集合基を有する化合物を合成する際に、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いることを特徴とする芳香族第三級アミン化合物の製造方法。

(2) 一般式(I)で表わされる化合物と一般式(II)で表わされる化合物をクロスカップリングすることを特徴とする上記(1)記載の芳香族第三級アミン化合物の製造方法。

【0009】

【化11】



【0010】(式中、Ar¹ および Ar² は芳香族基を表し、X¹ はハロゲン原子又はアルカンもしくはアレン

スルホニルオキシ基を表わす。 Ar^1 と Ar^2 は結合して環を形成してもよい。 R^1 は置換基を表わし、1は0ないし4の整数を表わす。)

【0011】

【化12】

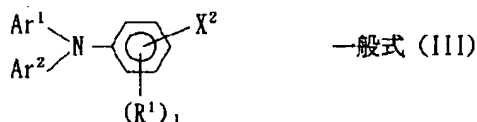


【0012】(式中、 Ar^3 は1~6価の芳香族基を表わし、 X^2 はマグネシウム、亜鉛、銅、ホウ素、アルミニウム、ケイ素又はスズ元素で結合する基を表わす。 m は1ないし6の整数を表わす。)

【0013】(3)一般式(III)で表わされる化合物と一般式(IV)で表わされる化合物をクロスカップリングすることを特徴とする上記(1)記載の芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【0014】

【化13】



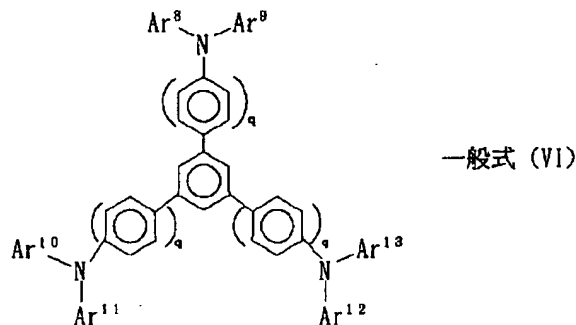
【0015】(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 R^1 および1は前記一般式(I)で定義した基および数と同義であり、 X^2 は前記一般式(II)で定義した基と同義である。)

【0016】

【化14】



【0017】(式中、 Ar^3 および m は前記一般式(I)



【0023】(式中、 Ar^8 、 Ar^9 、 Ar^{10} 、 Ar^{11} 、 Ar^{12} および Ar^{13} は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わす。 q は1以上の整数を表わす。)

【0024】(7)製造する芳香族三級アミンが一般式

I)で定義した基および数と同義であり、 X^1 は前記一般式(I)で定義した基と同義である。)

(4)クロスカップリング反応に作用する触媒が0価のパラジウム金属錯体であることを特徴とする上記

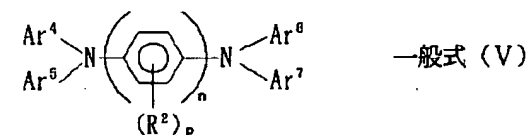
(1)、(2)又は(3)記載の芳香族三級アミン化合物の製造方法。

【0018】(5)製造する芳香族三級アミンが一般式(V)であることを特徴とする前記(1)、(2)、

(3)又は(4)記載の製造方法。

【0019】

【化15】



【0020】(式中、 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 および Ar^7 は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わす。 R^2 は、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表わす。 n は2以上の整数、 p は0ないし4の整数を表わす。)

【0021】(6)製造する芳香族三級アミンが一般式(VI)であることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)又は(4)記載の製造方法。

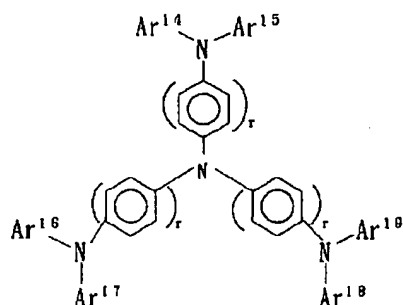
【0022】

【化16】

(VII)であることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)又は(4)記載の製造方法。

【0025】

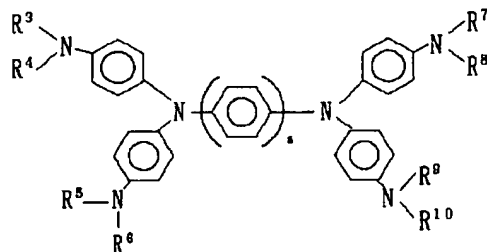
【化17】



一般式 (VII)

【0026】(式中、 Ar^{14} 、 Ar^{15} 、 Ar^{16} 、 Ar^{17} 、 Ar^{18} および Ar^{19} は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わす。 r は2以上の整数を表わす。)

【0027】(8)製造する芳香族三級アミンが一般式



一般式 (VIII)

【0029】(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} は置換もしくは無置換のアルキル基を表し、 s は2ないし4の整数を表わす。)

(VIII)であることを特徴とする上記(5)記載の製造方法。

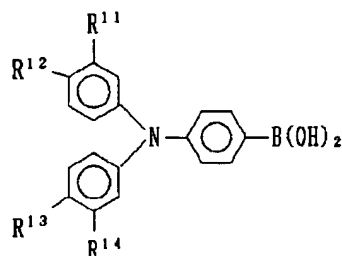
【0028】

【化18】

【0030】(9)一般式 (IX) で表わされる化合物。

【0031】

【化19】



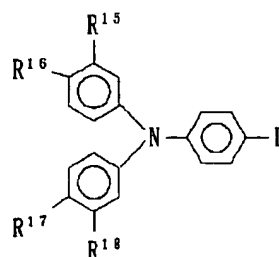
一般式 (IX)

【0032】(式中、 R^{11} および R^{14} は水素原子又は低級アルキル基、 R^{12} および R^{13} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、低級アルコキシ基又はニトロ基を表わす。)

【0033】(10)一般式 (X) で表わされる化合物。

【0034】

【化20】



一般式 (X)

【0035】(式中、 R^{15} および R^{18} は水素原子又は低級アルキル基、 R^{16} および R^{17} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級アルコキ

シ基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基又はニトロ基を表わす。 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} がすべて同時に水素原子であることは

ない。又、 R^{16} と R^{17} が同時に低級アルキル基であることはない。)を提供するものである。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳しく説明する。

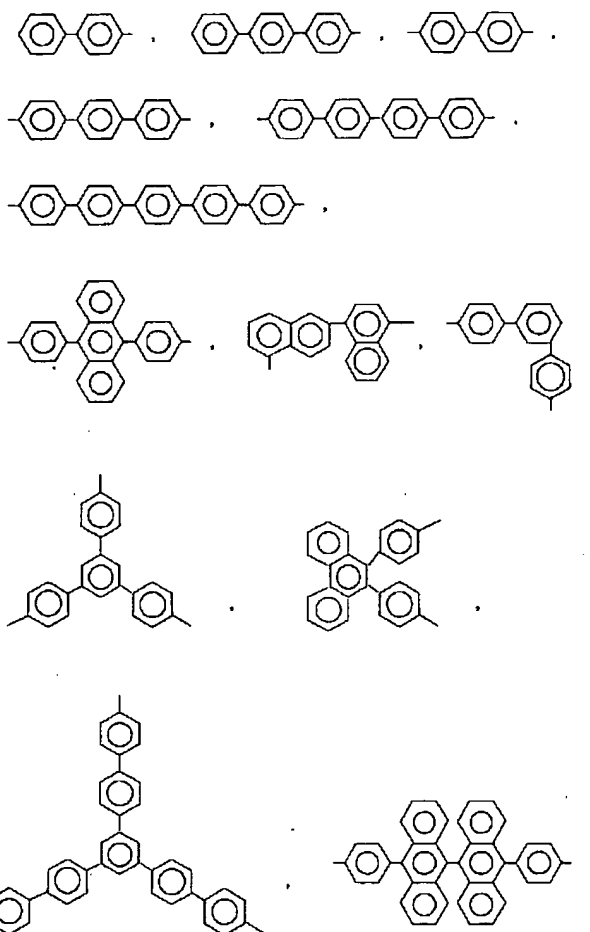
【0037】まず、芳香族炭化水素環系環集合基について説明する。環集合 (ring assemblies) の定義は「二つ以上の環系が一重結合か二重結合で直結していて、環を直結している結合の数が環系の数より一つだけ少ないもの」(平山健三、平山和雄「有機化学・生化学命名法」改訂第2版、上巻、39頁、1988年、(株)南

光堂)であり、芳香族炭化水素環系環集合とは、上記定義の環系が芳香族炭化水素環である環集合をさす。そして芳香族炭化水素環系環集合基とは、芳香族炭化水素環系環集合の水素原子をいくつか除いて誘導できる1価および多価の基をさす。

【0038】芳香族炭化水素環系環集合基について、代表的具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0039】

【化21】



【0040】次に一般式(I)~(VII)の置換基について説明する。 Ar^1 および Ar^2 は芳香族基を表わすが、詳しくは炭素数6~50の非縮合もしくは縮合多環系炭素環又は複素環芳香族基である。これらの具体例をあげれば、フェニル、3-ビフェニルイル、4-ビフェニルイル、p-テルフェニル-4-イル、p-クアタフェニル-4-イル、1-ナフチル、2-ナフチル、7-(2-ナフチル)-2-ナフチル、4-(1-ナフチル)-1-ナフチル、4-(2-ナフチル)-1-ナフチルもしくは6-(2-アントリル)-2-ナフチルなどの非縮合もしくは縮合炭素環芳香族基、又は2-ピリ

ジル、4-ピリジル、4-キノリル、8-キノリル、1-アリリジニル、1,10-フェナントロリン-2-イルもしくは4-(4-ピリジル)-2-ピリジルなどの非縮合もしくは縮合複素環芳香族基である。好ましくは Ar^1 および Ar^2 は非縮合もしくは縮合炭素環芳香族基であり、特に好ましくはフェニル、4-ビフェニルイル、1-ナフチルもしくは2-ナフチル基である。

【0041】 Ar^1 および Ar^2 が置換基を有する場合、その置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ

基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、シリル基又はアゾリル基が挙げられる。好ましい置換基はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基又はN-アルキル-N-アリールアミノ基である。尚、 Ar^1 と Ar^2 は互いに結合し、カルバゾリルやフェノキサジニル基などの環を形成してもよい。

【0042】 Ar^3 は1~6個の芳香族基を表わすが、詳しくは炭素数6~60の炭素環又は複素環芳香族化合物由来の1~6個の芳香族基を表わす。具体的にはフェニル、o-, m-, もしくはp-フェニレン、ベンゼン-1, 3, 5-トリイル、1-ナフチル、2-ナフチル、ナフタレン-1, 4-ジイル、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトライル、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトライル、ビフェニル-4, 4'-ジイル、p-テルフェニル-4, 4'-ジイル、2, 1':5', 2"-テルナフタレン-5, 5'-ジイル、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン-4', 4'', 4'''-トリイル、トリフェニルアミン-4, 4', 4''-トリイルもしくはフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサイル、などの炭素環芳香族基、又は、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、ピリジン-2, 6-ジイル、ピリジン-2, 4-ジイル、4-キノリル、ピラジン-2, 5-ジイル、キノリン-4, 8-ジイル、フェナジール-1, 4, 6, 9-テトライルイミダゾ〔2, 1-b〕チアゾール-3, 5-ジイルもしくは、フタラジン-1, 4-ジイルなどの複素環芳香族化合物である。好ましくは1~3個の炭素環芳香族基であり、特に好ましくはフェニル、o-, m-もしくはp-フェニレン、ベンゼン-1, 3, 5-トリイル、ビフェニル-4, 4'-ジイル、1, 3, 5-トリフェニル、ベンゼン-4', 4'', 4'''-トリイル、又はトリフェニルアミン-4, 4', 4''-トリイルの炭素環芳香族基である。

【0043】 Ar^3 は X^1 又は X^2 以外の置換基を有してもよく、置換基および好ましい置換基としては、前記 Ar^1 および Ar^2 が有する置換基と同義の基があげられる。

【0044】 X^1 はハロゲン原子又はアルカンもしくはアレンスルホニルオキシ基を表わすが、具体的には塩素、臭素又はヨウ素の各原子、およびメタンスルホニルオキシ、ベンゼンスルホニルオキシ、トリフルオロメタ

ンスルホニルオキシ又は、ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ基を表わす。好ましくは臭素、ヨウ素原子又はトリフルオロメタンスルホニルオキシ基であるが、特に好ましくはヨウ素原子である。

【0045】 X^2 はマグネシウム、亜鉛、銅、ホウ素、アルミニウム、ケイ素又はスズ元素で結合する基を表わすが、詳しくは $-MgX^3$ 、 $-ZnX^4$ 、 $-CuX^5$ 、 $-Cu-B(Y^1)_2$ 、 $-Al(Y^2)_2$ 、 $Si(Y^3)_3$ 又は $Sn(Y^4)_3$ で表わされる基である。 X^3 、 X^4 、 X^5 はハロゲン原子を表わし、好ましくは塩素、臭素又はヨウ素原子を表わし、特に好ましくは塩素又は臭素原子である。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はヒドロキシル基であり、好ましくはフッ素、塩素もしくは臭素原子のハロゲン原子、メチル、エチル、n-ブチル、もしくはi-ブチルのアルキル基、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシもしくはエチレンジオキシのアルコキシ基、フェノキシもしくは1, 2-フェニレンジオキシのアリールオキシ基又はヒドロキシル基である。 Y^1 、 Y^2 、 Y^3 および Y^4 は特に好ましくは塩素原子、n-ブチル基又はヒドロキシル基である。尚、 $Y^1 \sim Y^4$ は2~3個が各元素に結合するが、それらが常に同一の基であるとは限らず、 $Y^1 \sim Y^4$ で定義された異なった基が1つの元素に結合していてもよい。

【0046】 X^2 は好ましくは $-ZnX^4$ 、 $-B(Y^1)_2$ 又は $Si(Y^3)_3$ であり、特に好ましくは $-ZnCl$ 、 $-B(OH)_2$ 、 $-Si(CH_3)_3$ 又は $-SiCH_3Cl_2$ である。

【0047】 R^1 は置換基を表わすが、具体的にはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホンアミド基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、ヘテロ環オキシ基、アゾ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シリルオキシ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、イミド基、ヘテロ環チオ基、スルフィニル基、ホスホニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、シリル基、又はアゾリル基を表わす。

【0048】さらに詳しくは、 R^1 はハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子)、アルキル基(例えば、炭素数1~32の直鎖、または分岐鎖アルキル基、アラキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基で、詳しくは、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、トリデシル、2-メタンスルホニルエチル、3-(3-ペンタデシルフェノキシ)プロピル、3-{4-{2-{4-

(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ〕ドデカンアミド〕フェニル〕プロピル、2-エトキシトリデシル、トリフルオロメチル、シクロペンチル、3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル)、アリール基(例えば、フェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-アミルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、3-トリデカンアミド-2,4,6-トリメチルフェニル、4-テトラデカンアミドフェニル)、ヘテロ環基(例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、スルホ基、アミノ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ドデシルエトキシ、2-メタンスルホニルエトキシ)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-*tert*-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、3-*tert*-ブチルオキシカルバモイルフェノキシ、3-メトキシカルバモイル)、アシルアミノ基(例えば、アセトアミド、ベンズアミド、テトラデカンアミド、2-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)ブタンアミド、4-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ブタンアミド、2-{4-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)フェノキシ}デカンアミド)、アルキルアミノ基(例えば、メチルアミノ、ブチルアミノ、ドデシルアミノ、ジエチルアミノ、メチルブチルアミノ、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ)、アニリノ基(例えば、フェニルアミノ、2-クロロアニリノ、2-クロロ-5-テトラデカンアミノアニリノ、2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルアニリノ、*N*-アセチルアニリノ、2-クロロ-5-{2-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェノキシ)ドデカンアミド}アニリノ)、ウレイド基(例えば、フェニルウレイド、メチルウレイド、*N*,*N*-ジブチルウレイド)、スルファモイルアミノ基(例えば、*N*,*N*-ジプロピルスルファモイルアミノ、*N*-メチル-*N*-ドデシルスルファモイルアミノ)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、オクチルチオ、テトラデシルチオ、2-フェノキシエチルチオ、3-フェノキシプロピルチオ、3-(4-*tert*-ブチルフェノキシ)プロピルチオ)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルフェニルチオ、3-ペンタデシルフェニルチオ、2-カルボキシフェニルチオ、4-テトラデカンアミドフェニルチオ)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ、テトラデシルオキシカルボニルアミノ)、スルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド、ヘキサデカンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*p*-トルエンスルホンアミド、オクタデカンスルホンアミド、2-メトキシ-5-*tert*-ブチルベンゼンスルホンアミド)、カルバモイル基(例えば、*N*-エチルカルバモイル、*N*,*N*-ジブチルカルバモイル、*N*-(2-ドデシ

ルオキシエチル)カルバモイル、*N*-メチル-*N*-ドデシルカルバモイル、*N*-(3-(2,4-ジ-*tert*-アミルフェノキシ)プロピル)カルバモイル)、スルファモイル基(例えば、*N*-エチルスルファモイル、*N*,*N*-ジプロピルスルファモイル、*N*-(2-ドデシルオキシエチル)スルファモイル、*N*-エチル-*N*-ドデシルスルファモイル、*N*,*N*-ジエチルスルファモイル)、スルホニル基(例えば、メタンスルホニル、オクタンスルホニル、ベンゼンスルホニル、トルエンスルホニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、オクタデシルオキシカルボニル)、ヘテロ環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アゾ基(例えば、フェニルアゾ、4-メトキシフェニルアゾ、4-ヒバロイルアミノフェニルアゾ、2-ヒドロキシ-4-プロパノイルフェニルアゾ)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ)、カルバモイルオキシ基(例えば、*N*-メチルカルバモイルオキシ、*N*-フェニルカルバモイルオキシ)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ、ジブチルメチルシリルオキシ)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ)、イミド基(例えば、*N*-スクシンイミド、*N*-フタルイミド、3-オクタデセニルスクシンイミド)、ヘテロ環チオ基(例えば、2-ベンゾチアゾリルチオ、2,4-ジ-フェノキシ-1,3,5-トリアゾール-6-チオ、2-ピリジルチオ)、スルフィニル基(例えば、ドデカンスルフィニル、3-ペンタデシルフェニルスルフィニル、3-フェノキシプロピルスルフィニル)、ホスホニル基(例えば、フェノキシホスホニル、オクチルオキシホスホニル、フェニルホスホニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アシル基(例えば、アセチル、3-フェニルプロパノイル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル)、シリル基(例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*tert*-ブチルジメチルシリル、トリフェニルシリル)、アゾリル基(例えば、イミダゾリル、ピラゾリル、3-クロロ-ピラゾール-1-イル、トリアゾリル)を表わす。

【0049】好ましくは R^1 はハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基もしくはジアルキルアミノ基である。

【0050】 Ar^4 、 Ar^5 、 Ar^6 、および Ar^7 は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わすが、無置換の場合は、フェニル基、1-ナフチル基又は2-ナフチル基である。置換のフェニル又はナフチル基の場合、置換基としては前記 $Ar^1 \sim Ar^3$ が有する置換基があげられ、好ましい置換基はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、*N*-アルキル-*N*-アリ

ールアミノ基又はニトロ基である。ニトロ基以外の好ましい置換基の具体例をあげれば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、もしくは*n*-オクチルなどのアルキル基、フェニル、*p*-フェニル、*tert*-ブチルフェニル、*p*-ジメチルアミノフェニル、*p*-ジブチルアミノフェニル、*p*-ジフェニルアミノフェニル、1-ナフチルもしくは2-ナフチルなどのアリール基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシもしくはベンジルオキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、4-*p*-フェニルオキシ、4-メトキシフェノキシ、4-ニトロフェノキシ、4-ジエチルアミノフェノキシ、1-ナフトキシもしくは2-ナフトキシ基などのアリールオキシ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノ、エチルメチルアミノもしくはジブチルアミノなどのジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ、ビス(4-メトキシフェニル)アミノ、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)アミノ、*N*-フェニル-*N*-ナフチルアミノ、もしくは、*N*-(3-メチルフェニル)-*N*-フェニルアミンなどのジアリールアミノ基、*N*-メチル-*N*-フェニルアミノ、*N*-エチル-*N*-(3-メチルフェニル)アミノ、*N*-メチル-*N*-(1-ナフチル)アミノもしくは*N*-ブチル-*N*-(4-*t*-ブチルフェニル)アミノなどの*N*-アルキル-*N*-アリールアミノ基である。特に好ましい置換基はアルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基又はニトロ基である。尚、Ar⁴とAr⁵、Ar⁶とAr⁷は互いに結合して環を形成してもよい。

【0051】R²はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基又はジアルキルアミノ基を表わすが、詳しくは、フッ素、塩素もしくは臭素などのハロゲン原子、メチル、エチル、イソプロピル、もしくは*t*-ブチルなどのアルキル基、メトキシ、エトキシ、*tert*-ブチルもしくはイソプロポキシなどのアルコキシ基、又は、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルメチルアミノもしくはジブチルアミノなどのジアルキルアミノ基を表わす。好ましくはフッ素原子、塩素原子、メチル基、メトキシ基又はジメチルアミノ基である。

【0052】Ar⁸、Ar⁹、Ar¹⁰、Ar¹¹、Ar¹²およびAr¹³は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わすが、詳しくは前記Ar⁴～Ar⁷と同義の基を表わす。尚、Ar⁸とAr⁹、Ar¹⁰とAr¹¹およびAr¹²とAr¹³は互いに結合して環を形成してもよい。

【0053】Ar¹⁴、Ar¹⁵、Ar¹⁶、Ar¹⁷、Ar¹⁸およびAr¹⁹は置換もしくは無置換のフェニル又はナフチル基を表わすが詳しくは前記Ar⁴～Ar⁷と同義の基を表わす。尚、Ar¹⁴とAr¹⁵、Ar¹⁶とAr¹⁷、およびAr¹⁸とAr¹⁹は互いに結合して環を形成してもよい。

【0054】R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R

⁹およびR¹⁰は置換もしくは無置換のアルキル基を表わすが、詳しくは炭素数1～20の直鎖もしくは分岐鎖のアルキル基であり、無置換のアルキル基の具体例をあげれば、メチル、エチル、*n*-ブチル、イソプロピル、イソブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、シクロペンチル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ドデシル、2-エチルヘキシル、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン又はペンタメチレンなどの1価又は2価のアルキル基である。置換アルキル基はこれら無置換のアルキル基に、前記R¹で定義した基が置換したものであるが、好ましい置換基はハロゲン原子、ヒドロキシ基、シアノ基、アルコキシカルバニル基、アルコキシ基、もしくはジアルキルアミノ基である。好ましい置換アルキル基の具体例をあげれば2-クロロエチル、2-ヒドロキシエチル、2-シアノエチル、2-エトキシカルボニルエチル、ベンジル、2-ジメチルアミノエチル、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-又は、-CH₂CH₂N-(CH₃)CH₂CH₂-などである。

【0055】R³～R¹⁰は特に好ましくは炭素数1～6の無置換のアルキル基である。

【0056】R¹¹およびR¹⁴は水素原子又は低級アルキル基を表わすが、低級アルキル基を詳しく説明すればC₁～C₆のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-ブチル又は*t*-ブチル基である。R¹²およびR¹³は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、低級アルコキシ基又はニトロ基を表わすが、水素原子とニトロ基以外について詳しく説明すれば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*t*-ブチルもしくは*n*-ヘキシルなどの低級アルキル基、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルフェニル、*p*-フェニルフェニル(*p*-*p*-フェニルイル)、*p*-ジエチルアミノフェニルもしくは*p*-メトキシフェニルなどの置換もしくは無置換フェニル基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノもしくは*n*-ブチルアミノなどの低級ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ、*N*-(3-もしくは4-メチルフェニル)-*N*-フェニルアミノ、ビス(4-ジエチルアミノフェニル)アミノ、もしくはビス(4-メトキシフェニル)アミノなどの置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-*tert*-ブチルもしくはシクロヘキシルオキシなどの低級アルコキシ基である。

【0057】好ましくは、R¹¹およびR¹⁴は水素原子又はメチル基であり、R¹²およびR¹³は水素原子、低級アルキル基、低級ジアルキルアミノ基、低級アルコキシ基もしくはニトロ基である。特に好ましくはR¹¹およびR¹⁴は水素原子であり、R¹²およびR¹³は低級ジアルキルアミノ基である。

【0058】R¹⁵およびR¹⁸は水素原子又は低級アルキ

ル基、 R^{16} および R^{17} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級アルコキシ基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基又はニトロ基を表わし、 $R^{15} \sim R^{18}$ がすべて同時に水素原子であることはない。又、 R^{16} と R^{17} が同時に低級アルキル基であることはない。各置換基の詳細説明は $R^{11} \sim R^{14}$ の場合と同じである。

【0059】好ましくは R^{15} および R^{18} は水素原子又はメチル基であり、 R^{16} および R^{17} は水素原子、低級ジアルキルアミノ基、低級アルコキシ基もしくはニトロ基である。特に好ましくは R^{15} および R^{18} は水素原子であり、 R^{16} および R^{17} は低級ジアルキルアミノ基である。

【0060】次に一般式(I)～(VII)において数を表わす l 、 m 、 n 、 p 、 q 、 r および s について説明する。 l は0ないし4の整数を表わすが、好ましくは0から2であり、特に好ましくは0である。 m は1ないし6の整数を表わすが、好ましくは1ないし3であり、特に好ましくは1又は2である。 n は2以上の整数を表わすが、好ましくは2ないし6であり、特に好ましくは2ないし4である。 p は0ないし4の整数を表わすが、好ましくは0ないし2であり、特に好ましくは0又は1である。 q は1以上の整数を表わすが、好ましくは1ないし4であり、特に好ましくは1又は2である。 r は2以上の整数を表わすが、好ましくは2ないし5であり、特に好ましくは2又は3である。 s は2ないし4の整数を表わすが、好ましくは2又は3であり、特に好ましくは2である。

【0061】次にパラジウム、触媒について説明する。本反応における触媒活性種は0価のパラジウム錯体であるが、還元力のある有機金属試薬を用いるクロスカップリング反応では2価のパラジウム錯体を用いても、反応系中で自動的に0価に還元される。また、2価の錯体に触媒量の還元剤を加えたり、配位子として過剰の第三級ホスフィンを加えたりしても、系内で0価に還元され、触媒として機能する。一般に $Pd(O)$ 錯体は空気中であまり安定なので、系内で還元する方法がよく用いられる。

【0062】好ましいパラジウム触媒としては、0価を用いる場合、 $Pd(PPh_3)_4$ 又は、 $Pd_2(dpa)_3$ (dpa =ジベンザルアセトン)であり、2価を用いる場合、 $Pd(OCOCH_3)_2$ 、 $(C_3H_5)_2Pd_2Cl_2$ 又は $PdCl_2(PPh_3)_2$ であり、これらはしばしば PPh_3 などの第三級ホスフィンや、 $dppe$ (1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン)、 $dppf$ (1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン)などの二座配位子ビスホスフィンの共存下で用いられる。

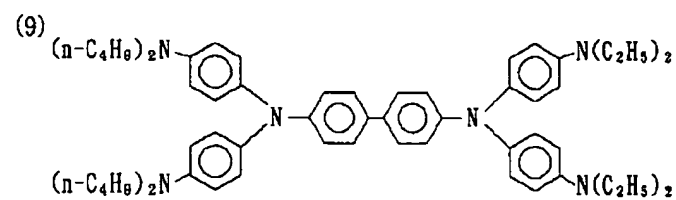
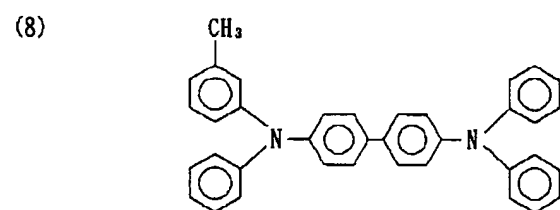
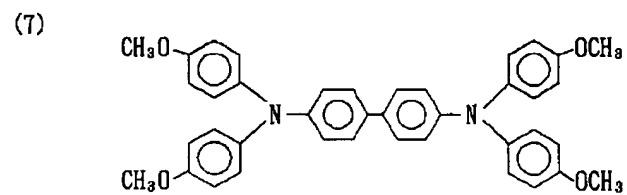
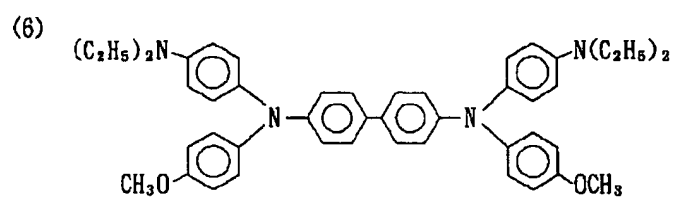
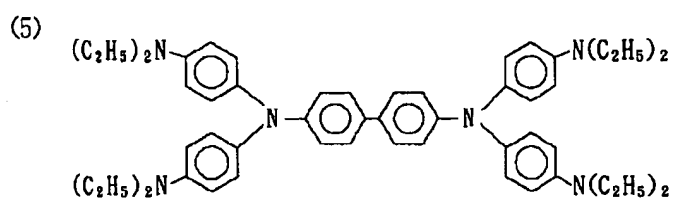
【0063】次に本発明の方法により合成される「分子内に少なくとも2つの芳香族三級アミンを有し、かつ、少なくとも1つの芳香族炭化水素環系環集合基を有する化合物」の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0064】

【化22】

The chemical structure of the ligand 1,1'-bis(4-phenyl)-2,2'-bis(4-phenyl)-4,4'-biphenyl is shown. It consists of two 1,1'-biphenyl units connected at their 4,4' positions. Each 1,1'-biphenyl unit has a phenyl group attached to the 1-position and a 4-phenyl group attached to the 2-position.

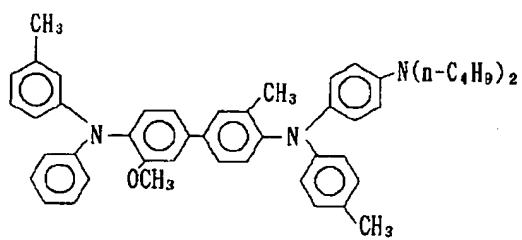
CCN(c1ccccc1)c2ccccc2N(c3ccccc3)c4ccc(cc4)-c5ccc(cc5)-c6ccc(cc6)N(c7ccccc7)c8ccccc8NCC



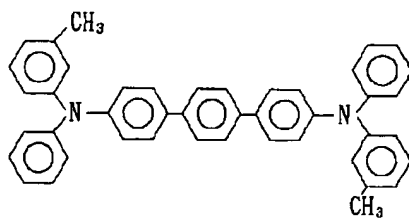
【0066】

【化24】

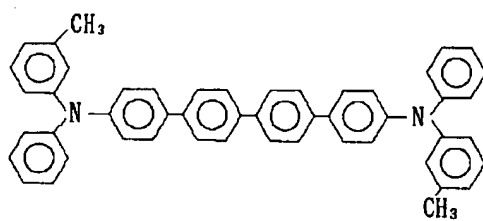
(10)



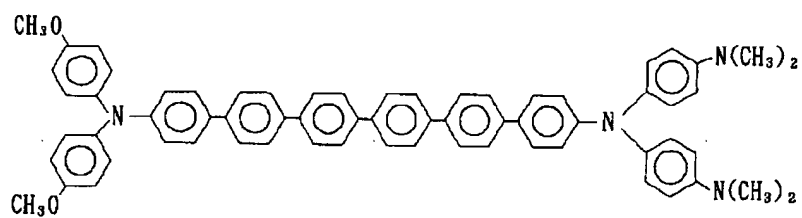
(11)



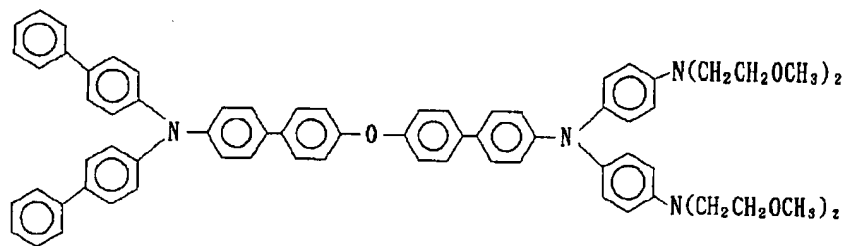
(12)



(13)



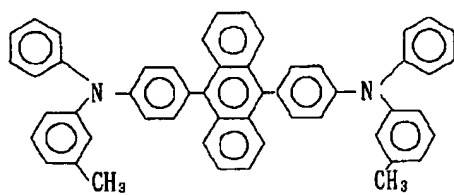
(14)



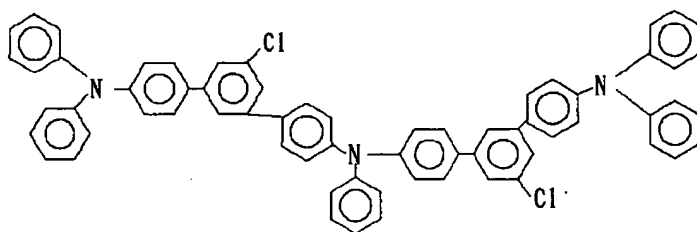
【0067】

【化25】

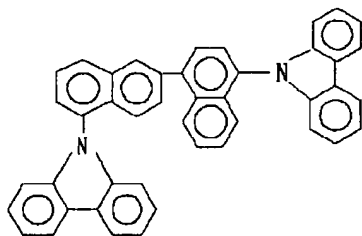
(15)



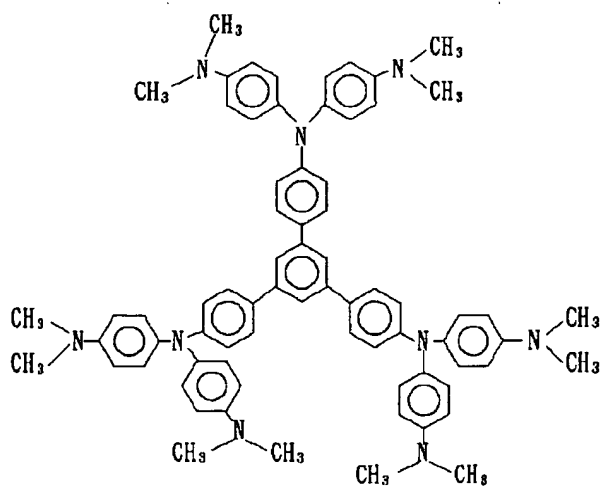
(16)



(17)



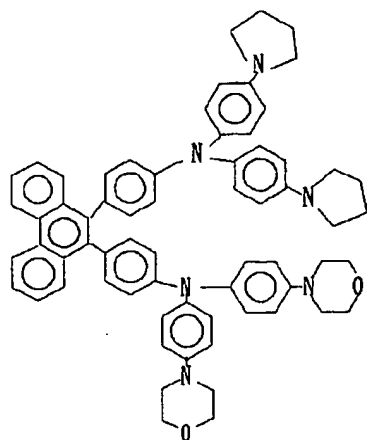
(18)



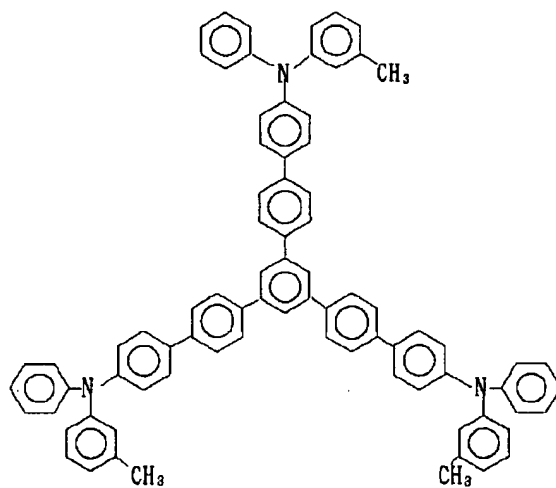
【0068】

【化26】

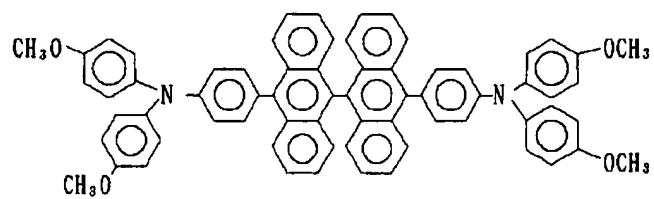
(19)

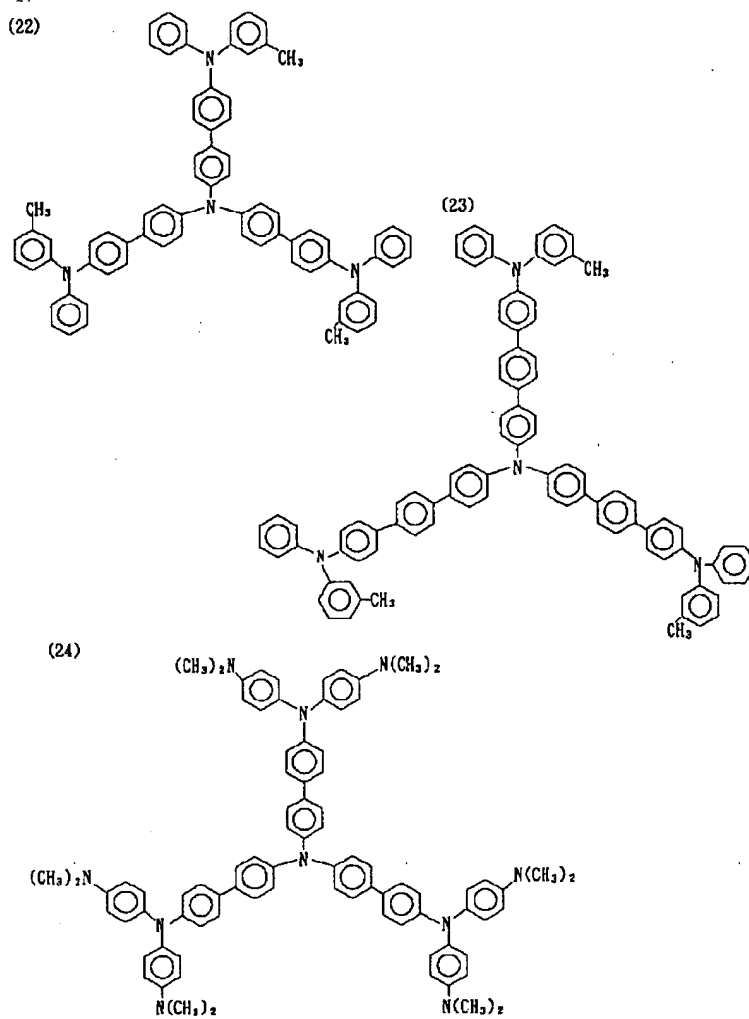


(20)



(21)

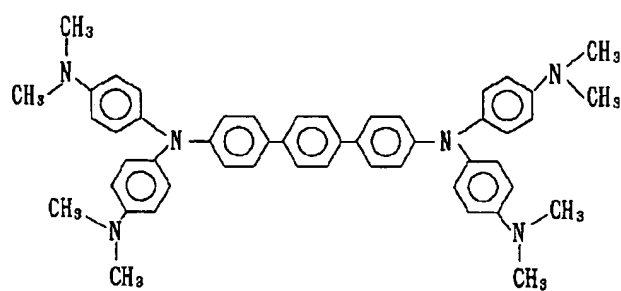




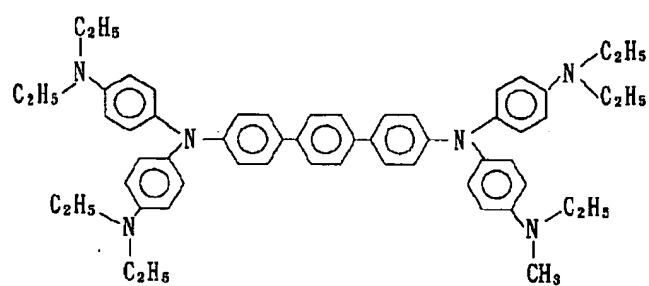
【0070】

【化28】

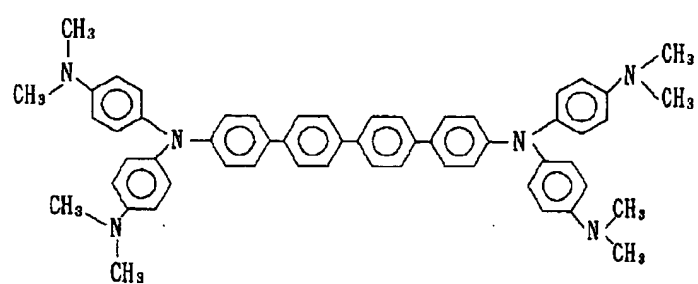
(25)



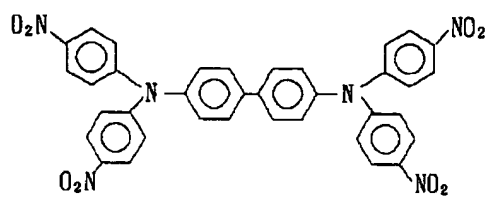
(26)



(27)



(28)



【0071】次に本発明の一般式(I)～(X)で表わされる化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0072】

【表1】

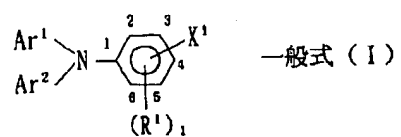


表1

	Ar ¹	Ar ²	X ¹	X ¹ の結合位	R ¹	l	R ¹ の結合位
I-1			I	4	—	0	—
I-2			I	4	—	0	—
I-3			I	4	—	0	—
I-4			I	4	—	0	—
I-5			I	4	—	0	—
I-6			I	4	—	0	—
I-7			I	4	—	0	—
I-8			I	4	—	0	—
I-9			Br	4	—	0	—
I-10			Br	3	CH ₃	1	4

【0073】

【表2】

表2 (表1の続き)

	Ar ¹	Ar ²	X ¹	I ¹ の結合位	R ¹	l	R ¹ の結合位
I-11			Cl	4	Cl	2	2,6
I-12			-OSO ₂ CF ₃	4	I	1	3
I-13			I	2	I	1	4
I-14			I	4	CH ₃ O-	1	2
I-15			Cl	4		1	2
I-16			-OSO ₂ CH ₃	4	—	0	—
I-17			-OSO ₂ -	4	Br	1	3
I-18			I	4	F	1	2
I-19			I	4	—	0	—
I-20			I	4	—	0	—

【0074】

【表3】



表3

	Ar^3	X^2	m
II-1		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-2		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-3		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-4		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-5		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-6		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1

【0075】

【表4】

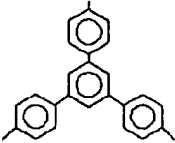
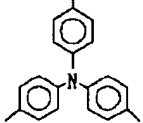

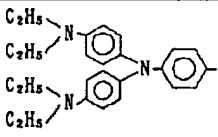
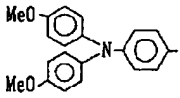
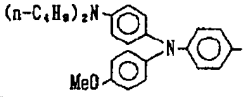
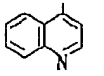
表4 (表3の続き)

	Ar^3	X^2	m
II-7		$-\text{B}(\text{OH})_2$	1
II-8		$-\text{B}(\text{OH})_2$	2
II-9		$-\text{B}(\text{OH})_2$	2
II-10		$-\text{B}(\text{OH})_2$	3
II-11		$-\text{B}(\text{OH})_2$	2
II-12		$-\text{MgBr}$	2
II-13		$-\text{ZnCl}$	2

【0076】

【表5】

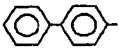
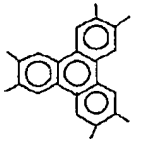

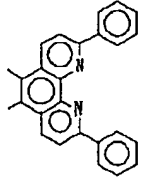
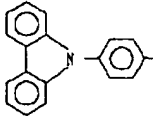
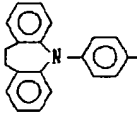
表5 (表3の続き)

	Ar ³	X ²	m
II-14		$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	3
II-15		$-\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	3
II-16		$-\text{Cu}$	1
II-17		$-\text{B}(\text{OH})_3$	1
II-18		$-\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	1
II-19		$-\text{Sn}(\text{n-Bu})_3$	1
II-20		$-\text{B}(\text{n-Bu})_3$	1

【0077】

【表6】

表6 (表3の続き)

	Ar ³	X ²	m
II-21		-Al(i-Bu) ₂	1
II-22		-B(OH) ₂	6
II-23		-B(OH) ₂	1
II-24		-SiCH ₃ Cl ₂	1
II-25		-Si(C ₂ H ₅) ₃	1
II-26		-B(OH) ₂	1

【0078】

【表7】

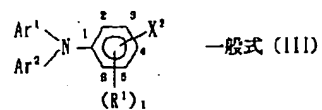


表 7

	Ar ¹	Ar ²	X ²	X ² の 結合 位置	R ¹	1	R ¹ の 結合 位置
III - 1			-B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 2			-B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 3			-B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 4			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 5			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 6			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 7			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 8			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 9			B(OH) ₂	4	—	0	—
III - 10			MgBr	3	CH ₃	1	5

【0079】

【表8】

表8 (表7の続き)

	Ar ¹	Ar ²	X ²	X ² の 結合 位	R ¹	l	R ¹ の 結合 位
III -11			-ZnCl	4	CH ₃	1	2
III -12			-Si(CH ₃) ₃	4	—	0	—
III -13			-B(OCH ₃) ₂	3	—	0	—
III -14			Cu	4	Cl	2	2
III -15				4	-OCH ₃	1	2
III -16			-Sn(n-Bu) ₃	4	—	0	—
III -17			-B(n-Bu) ₂	4	—	0	—
III -18			Al(i-Bu) ₂	3		1	5
III -19			-SiC ₂ H ₅ Cl ₂	4	—	0	—
III -20			-8(OH) ₃	4	—	0	—

【0080】

【表9】



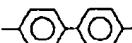




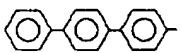
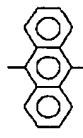
表9

	Ar^3	X^1	m
IV-1		I	1
IV-2		I	1
IV-3		I	1
IV-4		I	1
IV-5		I	1
IV-6		Br	1
IV-7		I	1
IV-8		I	2

【0081】

【表10】

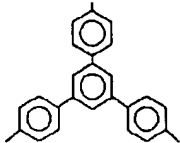
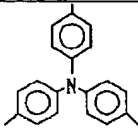
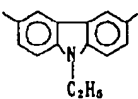

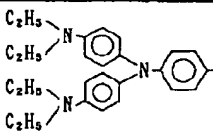
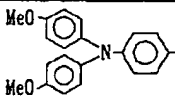
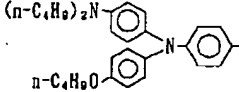
表10 (表9の続き)

	Ar ³	X ¹	m
IV-9		I	2
IV-10		I	3
IV-11		I	4
IV-12		I	6
IV-13		-OSO ₂ CF ₃	2
IV-14		I	2
II-15		Br	2

【0082】

【表11】


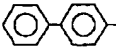

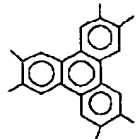

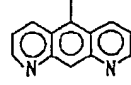
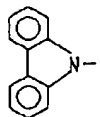
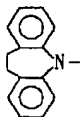
表11 (表9の続き)

	Ar ³	X ¹	m
IV-16		1	3
IV-16		1	3
IV-17		1	2
IV-18		Br	1
IV-19		1	1
IV-20		1	1
IV-21		1	1

【0083】

【表12】

表12 (表9の続き)

	Ar ³	X ¹	m
IV-21		Cl	1
IV-22		-OSO ₂ - 	1
IV-23		-OSO ₂ CF ₃	6
IV-24	Cl- 	I	1
IV-25		OSO ₂ CH ₃	1
IV-26		I	1
		I	1

【0084】

【表13】

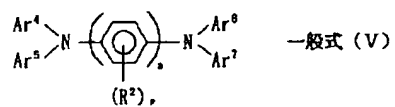






















表13

	Ar ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	R ²	n	p	R ² の結合位
V-1					—	2	0	—
V-2					—	2	0	—
V-3					—	2	0	—
V-4					—	3	0	—
V-5					—	4	0	—

【0085】

【表14】

表14 (表13の続き)

	Ar ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	R ²	n	p	R ¹ の結合位
V-6					CH ₃	2	2	共にアミノ基のメタ位
V-7					—	2	0	—
V-7					—	2	0	—
V-8					—	2	0	—
V-9						2	0	—

【0086】

【表15】

表15 (表13の続き)

	Ar ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	R ²	n	p	R ² の結合位
V-10					—	2	0	—
V-11					—	2	0	—
V-12					—	3	0	—
V-13					—	4	0	—
V-14					—	6	0	—

【0087】

【表16】

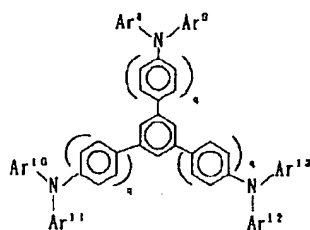
表16 (表13の続き)

	Ar ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	R ²	n	p	R ² の結合位
V-15					—	3	0	—
V-16					—	2	0	—
V-17					CH ₃ O-	2	2	アミノ基のオルト位
V-18					—	3	0	—
V-19					—	4	0	—

【表17】

	Ar ⁴	Ar ⁵	Ar ⁶	Ar ⁷	R ²	n	p	R ⁴ の結合位
V-20					—	2	0	—

【表18】





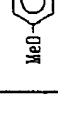



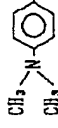
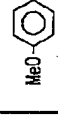
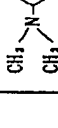

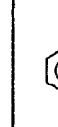
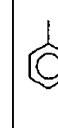
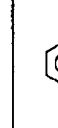
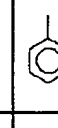

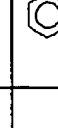
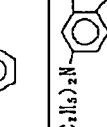
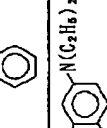
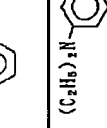
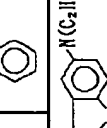
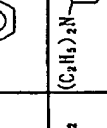
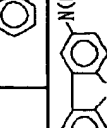
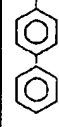
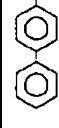
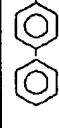
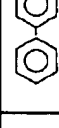




一般式 (VI)

[illegible]

【表19】

表19 (表18の続き)

	Ar^8	Ar^9	Ar^{10}	Ar^{11}	Ar^{12}	Ar^{13}	q
VI - 6							1
VI - 7							1
VI - 8							1
VI - 9							3
VI - 10							4

【0091】

【表20】

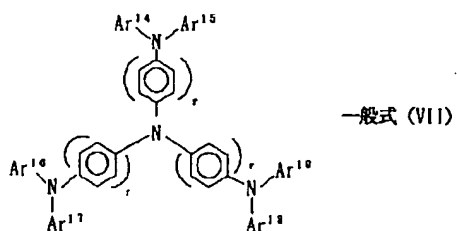


表20

	Ar ¹⁴	Ar ¹⁵	Ar ¹⁶	Ar ¹⁷	Ar ¹⁸	Ar ¹⁹	r
VII -1							2
VII -2							2
VII -3							2
VII -4							3
VII -5							2

【0092】

【表21】

表21 (表20の続き)

	Ar ¹⁴	Ar ¹⁵	Ar ¹⁶	Ar ¹⁷	Ar ¹⁸	Ar ¹⁹	r
VII -6							4
VII -7							6
VII -8							2
VII -9							5
VII -10							2

【0093】

【表22】

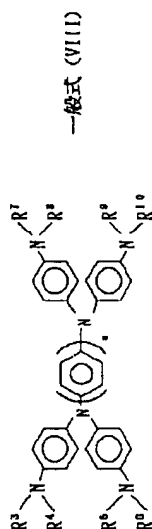


表 2 2

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	s
VIII - 1	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	CH ₃	2
VIII - 2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2
VIII - 3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	3
VIII - 4	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ -	4
VIII - 5	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	2

【0094】

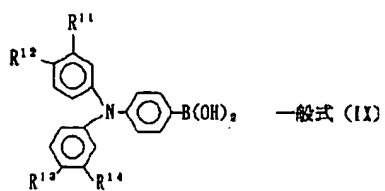
【表 2 3】

表 2 3 (表 2 2 の続き)

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ⁷	R ⁸	R ⁹	R ¹⁰	s
VIII - 6	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	-(CH ₂) ₄ -	2
VIII - 7	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	NCCH ₂ CH ₂ -	2
VIII - 8											2

【0095】

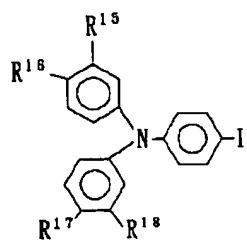
【表 2 4】



	R ¹¹	R ¹²	R ¹³	R ¹⁴
IX-1	H	H	H	H
IX-2	CH ₃	H	H	H
IX-3	H			H
IX-4	H	CH ₃ O-	CH ₃ O-	H
IX-5	H			H
IX-6	H		CH ₃ O-	H
IX-7	H	-NO ₂	-NO ₂	H
IX-8	H			H

【0096】

【表25】



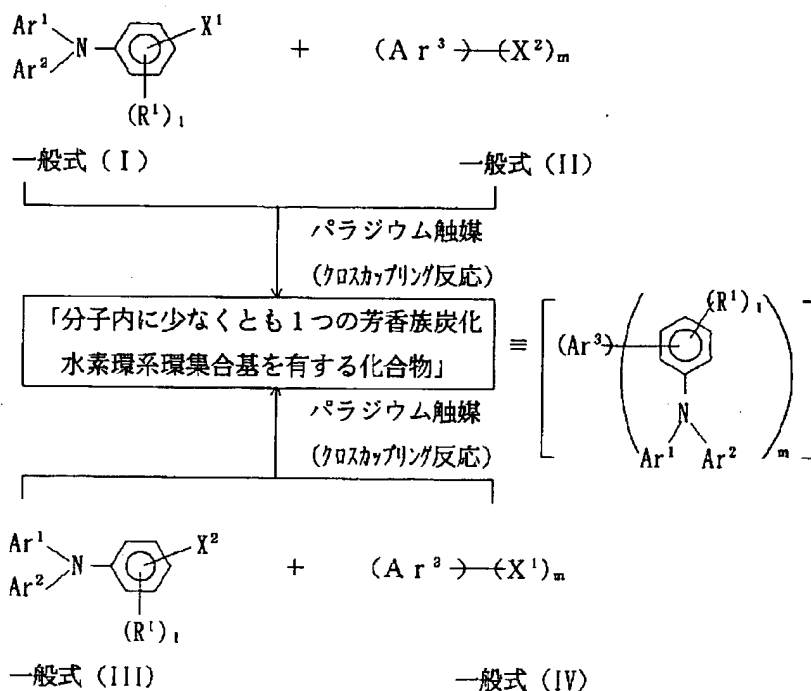
一般式 (X)

	R ¹⁵	R ¹⁶	R ¹⁷	R ¹⁸
X-1	CH ₃	H	H	H
X-2	H	CH ₃	CH ₃	H
X-3	H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-$	H
X-4	H	CH ₃ O-	CH ₃ O-	H
X-5	H			H
X-6	H	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{N}-$	CH ₃ O-	H
X-7	H	-NO ₂	-NO ₂	H
X-8	H	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{N}-$	H

【0097】本発明の製造方法をスキームで示すと下記
(スキーム1)のようになる。

【0098】
【化29】

(スキーム1)



(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 X^1 、 X^2 、 R^1 、 l および
 m は前記と同義である。)

【0099】一般式(I)および(IV)の特に好ましい X^1 はヨウ素原子であるが、その合成は日本化学会編「新実験化学講座」第14巻-I、418頁、1977年、丸善(株)、日本化学会編「第4版有機化学講座」第19巻、460頁、1992年、丸善(株)、および、E. B. Merkushev, Synthesis, 1988, 925などに記載の方法により行なうことができる。

【0100】一般式(II)および(III)で表わされる芳香族基にマグネシウム、亜鉛、銅、ホウ素、アルミニウム、ケイ素又はスズ元素由来の基が結合した化合物の合成は、近年多くの報告がなされているが、マグネシウム化合物については日本化学会編「新有機化学講座」第24巻(有機合成VI)、丸善、1992年の39~52頁に、ホウ素化合物については同書、60~90頁に、アルミニウム化合物については同書90~106頁に、ケイ素化合物については同書121~169頁に、スズ化合物については同書179~199頁に詳しく合成法が記載されている。

【0101】亜鉛化合物の合成法については日本化学会編「新実験化学講座」第12巻、1976年、丸善(株)の272~274頁、より具体的には、Org. Synth., 66, 67(1987)に詳しく記載されている。銅化合物の合成法については同書、264~267頁に詳しく記載さ

れている。

【0102】本反応はパラジウム触媒により行なわれるが、用いられる錯体触媒を具体的にあげると $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}_2(\text{dppa})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 又は $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ などである。用いられる量は基質に対して、0.0001~10モル%であり、好ましくは0.0001~1モル%である。

【0103】触媒量のトリフェニルホスフィン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン(dppe)、又は1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン(dppf)などの第三級ホスフィンを共存させて行なうと収率が向上する場合が多いが、添加量は通常触媒の量に対して同モル量以上であり、好ましくはモル量にして15~100倍であり特に好ましくは10~50倍量である。

【0104】スズ化合物を用いる場合 LiCl を加えると収率向上に効果がある場合があるが、その場合大過剰に用いるのが好ましい。用いる量は基質に対して約3~50当量であり、好ましくは5~15当量である。

【0105】ホウ素化合物を用いる場合、通常塩基の存在下にて反応を行なうが、用いられる塩基はトリエチルアミンもしくはピリジンなどの有機塩基、炭酸カリウ

ム、もしくは炭酸ナトリウムなどの無機塩基である。どちらの塩基を用いるかは溶媒によって決められるが、一般に無機塩基は水共存下で行なう場合に用いられる。用いられる量は基質に対して同モル量以上であり、通常1～5モル当量であり、好ましくは2～3モル当量である。

【0106】ケイ素化合物を用いる時はフッ化リチウム、フッ化セシウム、フッ化テトラブチルアンモニウムもしくはトリス（ジエチルアミノ）スルホニウムジフルオロトリメチルシリケートなどのフッ化物イオン源や、水酸化ナトリウムなどの水酸イオン源を加えて行なわれる。用いられる量は基質に対しての同モル以上であり好ましくは1～3モル当量である。

【0107】反応溶媒としてはn-ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系、トルエンなどの芳香族炭化水素系、酢酸エチルなどのエステル系、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドもしくはヘキサメチルホスホルアミドなどのアミド系、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,1-ジエチルメタンもしくはジオキサンなどのエーテル系、ジクロロメタンもしくはクロロホルムなどのハロゲン系、メタノールもしくはイソプロパノールなどのアルコール系または水が用いられるが、これらの混合溶媒もしばしば用いられる。どの溶媒系を用いるかは、反応に用いる金属錯体基質の種類により適宜決められるが、好ましくは芳香族炭化水素系、アミド系、エーテル系又は水-芳香族炭化水素系溶媒の2相系溶媒である。用いる溶媒の量は基質を溶かしうる量であり特に制限はない。

【0108】反応温度は、-78℃～200℃であり、好ましくは-20℃～150℃であり、特に好ましくは50℃～120℃である。反応時間は一概に決められないが、通常、1時間～12時間で反応は終結する場合が多い。

【0109】本発明の方法により得られる本発明の合成中間体および芳香族三級アミン化合物の単離精製は、その性質によりカラムクロマトグラフィー法、晶析法もしくは抽出法のいずれか又はそれらの併用により行なわれる。

【0110】

【実施例】次に実施例に基づき、本発明の合成方法を詳しく説明する。

実施例1（例示化合物X-1の合成）

4-メチルジフェニルアミン21.9g（0.1mole）（アルドリッチ社より購入）と4-ヨードニトロベンゼン32.4g（0.13mole）をジメチルホルムアミド500mlに溶かし、その中に銅粉を12.7g（0.2mole）と炭酸カルシウム20.7g（0.15mole）を入れ、100℃で約24時間加熱撹拌した。反応液を水に注ぎ、クロロホルムにて3回抽出し、後処理後濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィーにて精製すると、4

-メチル-4'-ニトロトリフェニルアミンを25.9g（収率85%）得ることができた。

【0111】得られた4-メチル-4'-ニトロトリフェニルアミン20.0g（0.066mole）を常法により中性鉄還元することにより4-アミノ-4'-メチルトリフェニルアミン17.2g（収率95%）を得た。

【0112】4-アミノ-4'-メチルトリフェニルアミン15g（0.055mole）、氷50g、水60mlおよび濃硫酸57ml（0.68mol）をフラスコに入れ、メカニカルスターラーで撹拌した。その中に亜硝酸ナトリウム4.1g（0.060mol）を水55mlに溶かし内温が5℃以上にならない程度の速度で滴下した。滴下終了後約1時間同温で撹拌し、得られたジアゾニウム塩水溶液に、5℃以下でヨウ化カリウム13.5g（0.082mol）の70ml水溶液を30分間で滴下した。滴下後1時間同温で撹拌し、室温に戻して2時間撹拌後反応溶液を酢酸エチルで抽出し、水洗、乾燥（無水硫酸マグネシウム）、溶媒減圧留去した。得られた結晶性化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、例示化合物（X-1）を20.5g（収率73%）得た。

【0113】実施例2, 3および4（例示化合物（X-3）、（X-4）および（X-8）の合成）

ビス（4-ジエチルアミノフェニル）アミン（米国特許3,202,630号記載の方法により合成）、ビス（4-メトキシフェニル）アミン（東京化成より購入）、およびビス（4-ジメチルアミノフェニル）アミン（同仁より購入）を出発原料に用いて実施例1と同様にして例示化合物（X-3）、（X-4）および（X-8）を合成することができた。出発原料からの全収率はそれぞれ67%、70%および68%であった。

【0114】実施例5（例示化合物（X-6）の合成）4-（ジエチルアミノ）アニリン25g（0.152mol）を酢酸エチル100mlに溶かし、その中に水200mlと炭酸水素ナトリウム26g（0.31mol）を加え撹拌した。その中に水冷下塩化アセチル14.1ml

（0.20mol）を滴下し、滴下後約1時間撹拌しクロロホルムを加え、抽出操作と通常の後処理を行なった。硫酸マグネシウムで乾燥後ろ過し、濃縮した。得られた結晶性残渣を酢酸エチル/n-ヘキサン/アセトニトリルの溶媒系で再結晶することにより、4-（ジエチルアミノ）アセトアニリドを35g（定量的）を得た。

【0115】4-（ジエチルアミノ）アセトアニリド10g（49mmol）とp-ヨードアニソール20.4g（87mmol）と銅粉0.62g（9.7mmol）、炭酸カリウム10.0g（72mmole）を三口フラスコに入れ、その中にデカリン20mlを入れ、メカニカルスターラーで撹拌しながらおよそ180℃（外温）に約80時間加熱した。クロロホルムで抽出した後、反応物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することによりN-（4

ージエチルアミノフェニル)ーNー(4ーメトキシフェニル)アセトアミド10.6g(収率70%)を得た。

【0116】Nー(4ージエチルアミノフェニル)ーNー(4ーメトキシフェニル)アセトアミド10g(32mmol)を2ーメトキシエタノール50mlに溶かし、その中に水10mlと水酸化カリウム9.0g(160mmol)を入れ100℃に加熱し、脱アセチル化した。中和後酢酸エチル抽出し、乾燥、濃縮後残渣にジメチルホルムアミド50mlと銅粉2.0g(31mmole)と炭酸カリウム4.4g(32mmole)および4ーヨードニトロベンゼン16.3g(66mmol)を入れ100℃で約24時間攪拌した。反応液に水を注ぎクロロホルム抽出し、濃縮後カラムクロマトグラフィにて精製することにより、4ー(ジエトキシアミノフェニル)ー4'ーメトキシー4'ーニトロトリフェニルアミンを10.0g(収率80%)得た。

【0117】4ー(ジエトキシアミノフェニル)ー4'ーメトキシー4'ーニトロトリフェニルアミン10g(25.5mmol)のニトロ基の還元アミノ化、ジアゾ化、ひきつづくヨード化は実施例1と同様にして行ない、例示化合物(X-6)を7.8g(収率65%)得ることができた。

【0118】実施例6(例示化合物(IX-2)の合成) 実施例1で得た例示化合物(IX-1)20g(52mmol)をテトラヒドロフラン(THF)200mlに溶かしー78℃に冷却した。その中にn-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液32ml(52mmol)を滴下した。滴下後30分間攪拌し、その後、ホウ酸トリメチル5.4g(52mmol)のTHF溶液を約1時間で滴下する。1時間攪拌後ゆっくり室温まで温度を上げ、さらに2時間反応させた。次に希硫酸(硫酸12ml+水240ml)を0℃で加え加水分解した。酢酸エチル抽出し、減圧濃縮して得られたボロン酸の固体をトルエン再結により精製すると例示化合物(IX-2)を14.2g(収率90%)得ることができた。

【0119】実施例7~11(例示化合物(IX-3)(IX-4)(IX-6)、および(IX-8)の合成) 実施例2~5で合成した例示化合物(IX-3)(IX-4)(IX-6)および(IX-8)のヨウ化物を用いて実施例6と同様にして、ボロン酸である例示化合物(IX-3)(IX-4)(IX-6)および(IX-8)をそれぞれ88、86、85および、87%の収率で得ることができた。

【0120】実施例12(例示化合物(IX-7)の合成) 4ーヨードニトロベンゼン62.3g(0.25mole)と4ーブロモアニリン17.2g(0.1mole)をジメチルホルムアミド300mlに溶かしその中に銅粉4g(0.063mole)と炭酸カリウム13.8g(0.1mole)を入れ、約100℃で24時間攪拌した。水を加

え酢酸エチル抽出し、後処理後減圧濃縮して、得られた結晶性残渣をカリウムクロマトグラフィーで精製することにより、4ーブロモー4',4'ージニトロトリフェニルアミンを31.1g(収率75%)得た。

【0121】4ーブロモー4',4'ージニトロトリフェニルアミン8.3g(0.02mol)から、通常のグリニャール試薬合成法によりマグネシウム金属を用いて、4ー[ビス(4ーニトロフェニル)アミノ]フェニルマグネシウムブロミドのTHF溶液を調製し、ー78℃に冷却後、激しく攪拌しながらホウ酸トリメチル2.1g(0.02mole)のTHF溶液を約1時間で滴下した。その後、実施例6と同様の処理を行ない、例示化合物(IX-7)のボロン酸を6.1g(収率80%)得ることができた。

【0122】実施例13(例示化合物(1)の合成) 例示化合物(IX-2)のボロン酸30.3g(0.1mole)、例示化合物(X-1)のヨード化物38.5g(0.1mole)、酢酸パラジウム0.22g(1.0mmol)、トリ-*o*-トリルホスフィン0.76g(2.5mmol)、トリエチルアミン20.2g(0.2mol)およびN,N-ジメチルホルムアミド300mlの混合物を100℃で約2時間加熱した。溶媒を減圧留去し、残渣にクロロホルムと10%アンモニア水溶液を加えた。その後抽出操作を行ない、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、ろ過・減圧濃縮した。得られた残渣をTHF-エタノール系溶媒で再結晶することにより例示化合物(1)を38.8g(収率75%)得た。

【0123】実施例14~16(例示化合物(5)、(6)および(7)の合成) 例示化合物(IX-3)と(X-3)、例示化合物(IX-6)と(X-6)および例示化合物(IX-4)と(X-4)の組み合わせで実施例13と同様の反応を行ない、同様の後処理により例示化合物(5)、(6)および(7)を各々収率78、75、および80%で得ることができた。

【0124】実施例17(例示化合物(11)の合成) 例示化合物(IX-2)のボロン酸69.7g(0.23mol)と1,4ージヨードベンゼン33.0g(0.1mol)とPdCl₂(PPh₃)₂0.7g(0.001mol)、トリエチルアミン50.6g(0.5mol)トリフェニルホスフィン0.79g(0.003mol)およびテトラヒドロフラン(THF)の混合物を加熱還流を約2時間行なった。その後実施例13と同様の後処理を行ない例示化合物(11)を47.4g(収率80%)得ることができた。

【0125】実施例18(例示化合物(12)の合成) 実施例17の1,4ージヨードベンゼンの代りに、4,4'ージヨードビフェニルを当量用いることにより例示化合物(12)を収率82%で得ることができた。

【0126】実施例19(例示化合物(15)の合成)

9, 10-ジプロモアントラセン33.6g (0.1mol) をエーテル500mlに溶かし、-78℃に冷却した。その中に注射器で1.6M. トーブチルリチウムヘキサン溶液125ml (0.2mol) をゆっくり滴下した。滴下後徐々に室温まで昇温し、約1時間攪拌後、アスピレーター減圧下、揮発性溶媒の大部分を留去した。この濃縮液にTHF500mlを加え、得られた溶液を塩化亜鉛27.3g (0.2mol) とTHF100mlの溶液に窒素加圧法によりカニューラを用いて加えた。1時間攪拌後この溶液にPd(PPh₃)₄ 1.2g (0.001mol) と、例示化合物(X-1)のヨード化物84.8g (0.22mol) を加え室温で約6時間攪拌後、この溶液をTHFと氷冷した3M塩酸300mlの混合物に注ぎ込んだ。クロロホルムで抽出し飽和重ソウ水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、減圧濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると例示化合物(15)を44.5g (収率60%)で得ることができた。

【0127】実施例20(例示化合物(18)の合成)
1, 3, 5-トリヨードベンゼン(2, 4, 6-トリヨードアニリンから合成)45.5g (0.1mol) と例示化合物(IX-8)のボロン酸123.8g (0.33mol)、トリエチルアミン66.8g (0.66mol)、酢酸パラジウム0.67g (0.003mol)、トリー-オ-トリルホスフィン3.0g (0.01mol) およびN, N-ジメチルホルムアミド300mlの混合物を100℃で約3時間加熱した。溶媒を減圧留去し、残渣にクロロホルムおよび10%アンモニア水溶液を加えた。有機層を分離し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過後溶媒を減圧留去し、残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製することにより、例示化合物(18)を80.0g (収率75%)得た。

【0128】実施例21(例示化合物(8)の合成)
例示化合物(IX-1)のボロン酸28.9g (0.1mol) と例示化合物(X-1)のヨード化物38.5g (0.1mol) を用い実施例13と同様の反応、後処理を行なうことにより例示化合物(8)を40.2g (収率80%)得ることができた。

【0129】実施例22(例示化合物(25)の合成)
例示化合物(X-8)45.7g (0.1mol) とトリメチルシリルクロリド12.0g (0.11mol) をTHF500mlに溶かし、その中に粉末状リチウム金属1.7g (0.25mole) を入れ約2時間加熱還流した。室温に戻した後希塩酸水をゆっくり滴下し、過剰のリチウム金属を分解した。反応液を酢酸エチルで抽出し、後処理し、無水硫酸マグネシウムで乾燥、ろ過、減圧濃縮した。得られた残渣をシリカゲルクロマトグラフ

ィで精製することにより4, 4'-ビスジメチルアミノ-4"-トリメチルシリルトリフェニルアミンを32.3g (収率80%)得た。

【0130】4, 4'-ビスジメチルアミノ-4"-トリメチルシリルトリフェニルアミン20.2g (0.05mol) と塩化アリルパラジウム二量体183mg (0.5mmol) のヘキサメチルホスホルアミド(HMPA)溶液(50ml)にトリス(ジメチルアミノ)スルホニウムジフルオロトリメチルシリカート(TASF)THF溶液(1.0M, 50ml, 0.05mol)を0℃で加えた。次にその中に1, 4-ジヨードベンゼン8.2g (0.025mole)を入れ、約50℃で2時間攪拌した。反応液にクロロホルムと水を加え、抽出操作を行い、溶媒を減圧留去後、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより例示化合物(25)を13.8g (収率75%)で得た。

【0131】実施例23(例示化合物(28)の合成)
例示化合物(X-7)46.1g (0.1mole) とヘキサブチルジスタンナン87g (0.15mole) をトルエン100mlに溶かしテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム1.16g (0.001mole)を加え、60℃、72時間攪拌した。反応液をフッ化カリウム水溶液で数回洗い、トリブチルヨードスズを不溶性のトリブチルフルオロスズに変え取り除く。トルエン層を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去後残渣をシリカゲルクロマトグラフィーで精製すると4-(ビス(4-ニトロフェニル)アミノ)フェニルトリブチルスズを53.1g (収率85%)得た。

【0132】ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド0.14g (0.2mmole) とリチウムクロリド0.64g (15mmole) を、4-[ビス(4-ニトロフェニル)アミノ]フェニルトリブチルスズ22.5g (36mmol) と例示化合物X-7 13.8g (30mmol) のトルエン(500ml)溶液に加え、約48時間加熱還流した。通常の後処理後シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、例示化合物(25)を15.8g (収率79%)得ることができた。

【0133】

【発明の効果】本発明の製造方法および合成中間体を用いることにより、有機EL材料、電子写真用材料又は光記録材料用などの近赤外染料用原料として有用な芳香族三級アミン化合物の合成が容易になり、その工業的利用可能性を拡大した。特にこれまで合成が非常に困難であったポリフェニル(トリフェニル、テルフェニルなど)型の芳香族三級アミンが容易に得られるようになった効果は極めて大きい。

【手続補正書】

【提出日】平成8年9月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は有機エレクトロルミネッセンス(EL)材料、又は電子写真用材料、又は光記録材料用などの近赤外染料用原料として有用な芳香族三級アミン化合物の製造方法及びその合成中間体に関する。詳しくは、パラジウム触媒を用いた芳香族基の炭素原子間クロスカップリング反応を用いた分子内に少なくとも2つの芳香族三級アミンを含む化合物の高収率製造方法及び、本製造法に有用な合成中間体に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、種々の用途に芳香族第三級アミンは有用な化合物であるが、それらの中のビフェニル基などを有するポリフェニル系芳香族第三級アミンの合成方法は、主にウルマン型反応を用いる方法が常法であった(米国特許4,764,625号)。この方法は、銅触媒を用い、塩基性条件下でハロゲン化アリール(主にヨウ化アリール)とジアリールアミンを反応させて、炭素-窒素結合を結合させることを特徴とする。この方法は単純な芳香族第三級アミンを合成する場合には有効な方法であるが、高温(>160℃)かつ、長時間を要する反応であるため、出発物質や生成物が、熱や塩基に不安定な場合には利用できなかった。また一般に反応時間が長い上に収率が低く、高純度品が得るための精製が容易でないなど生産性の面で低いことも問題であった。最近城田らは、グリニャール試薬と二価のニッケル錯体を用いて、芳香族三級アミンを分子内に有する化合物の合成法を開示しているが(特開平7-53955号、J.Mater.Chem., 2, 1109(1992))ニッケルは近年その発ガン性が問題となっており、工業的規模での製造では使用しにくい金属触媒である。更に近赤外吸収染料用のビフェニル基を有する芳香族第三級アミンの合成には、強い発ガン性により、製造禁止物質になっているベンジジンを用いなければならないことも大きな問題であった(米国特許公報3,484,467号、特開平6-321872号)。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正内容】

【0042】Ar³は1~6価の芳香族基を表わすが、詳しくは炭素数6~60の炭素環又は複素環芳香族化合物由来の1~6価の芳香族基を表わす。具体的にはフェニル、o-, m-, もしくはp-フェニレン、ベンゼン-1, 3, 5-トリイル、1-ナフチル、2-ナフチル、ナフタレン-1, 4-ジイル、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトライル、ペリレン-3, 4, 9, 10-テトライル、ビフェニル-4, 4'-ジイル、p-テルフェニル-4, 4'-ジイル、2, 1':5', 2"-テルナフタレン-5, 5'-ジイル、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン-4', 4'', 4'':4'-トリイル、トリフェニルアミン-4, 4', 4"-トリイルもしくはフェニル-1, 2, 3, 4, 5, 6-ヘキサイル、などの炭素環芳香族基、又は、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル、ピリジン-2, 6-ジイル、ピリジン-2, 4-ジイル、4-キノリル、ピラジン-2, 5-ジイル、キノリン-4, 8-ジイル、フェナジール-1, 4, 6, 9-テトライルイミダゾ〔2, 1-b〕チアゾール-3, 5-ジイルもしくは、フトラジン-1, 4-ジイルなどの複素環芳香族化合物である。好ましくは1~3価の炭素環芳香族基であり、特に好ましくはフェニル、o-, m-もしくはp-フェニレン、ベンゼン-1, 3, 5-トリイル、ビフェニル-4, 4'-ジイル、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン-4', 4'', 4'':4'-トリイル、又はトリフェニルアミン-4, 4', 4"-トリイルの炭素環芳香族基である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】X²はマグネシウム、亜鉛、銅、ホウ素、アルミニウム、ケイ素又はスズ元素で結合する基を表わすが、詳しくは-MgX³、-ZnX⁴、-CuX⁵、-Cu、-B(Y¹)₂、-Al(Y²)₂、Si(Y³)₃又はSn(Y⁴)₃で表わされる基である。X³、X⁴、X⁵はハロゲン原子を表わし、好ましくは塩素、臭素又はヨウ素原子を表わし、特に好ましくは塩素又は臭素原子である。Y¹、Y²、Y³およびY⁴はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、又はヒドロキシル基であり、好ましくはフッ素、塩素もしくは臭素原子のハロゲン原子、メチル、エチル、n-ブチル、もしくはi-ブチルのアルキル基、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシもしくはエチレンジオキシのアルコキシ基、フェノキシもしくは1, 2-フェレンジオキシのアリールオキシ基又はヒドロキシル基である。Y¹、Y²、Y³およびY⁴は特に好ましくは塩素

原子、*n*-ブチル基又はヒドロキシル基である。尚、 $Y^1 \sim Y^4$ は2～3個が各元素に結合するが、それらが常に同一の基であるとは限らず、 $Y^1 \sim Y^4$ で定義された異なった基が1つの元素に結合していてもよい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0056

【補正方法】変更

【補正内容】

【0056】 R^{11} および R^{14} は水素原子又は低級アルキル基を表わすが、低級アルキル基を詳しく説明すれば $C_1 \sim C_6$ のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、*n*-ブチル又は*t*-ブチル基である。 R^{12} および R^{13} は水素原子、低級アルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、低級ジアルキルアミノ基、置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、低級アルコキシ基又はニトロ基を表わすが、水素原子とニトロ基以外について詳しく説明すれば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*t*-ブチルもしくは*n*-ヘキシルなどの低級アルキル基、フェニル、*o*-、*m*-もしくは*p*-メチルフェニル、*p*-フェニル(スキーム1)

フェニル(*p*-ビフェニル)、*p*-ジエチルアミノフェニルもしくは*p*-メトキシフェニルなどの置換もしくは無置換フェニル基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノもしくはジ-*n*-ブチルアミノなどの低級ジアルキルアミノ基、ジフェニルアミノ、*N*-(3-もしくは4-メチルフェニル)-*N*-フェニルアミノ、ビス(4-ジエチルアミノフェニル)アミノ、もしくはビス(4-メトキシフェニル)アミノなどの置換もしくは無置換のジフェニルアミノ基、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシもしくはシクロヘキシルオキシなどの低級アルコキシ基である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

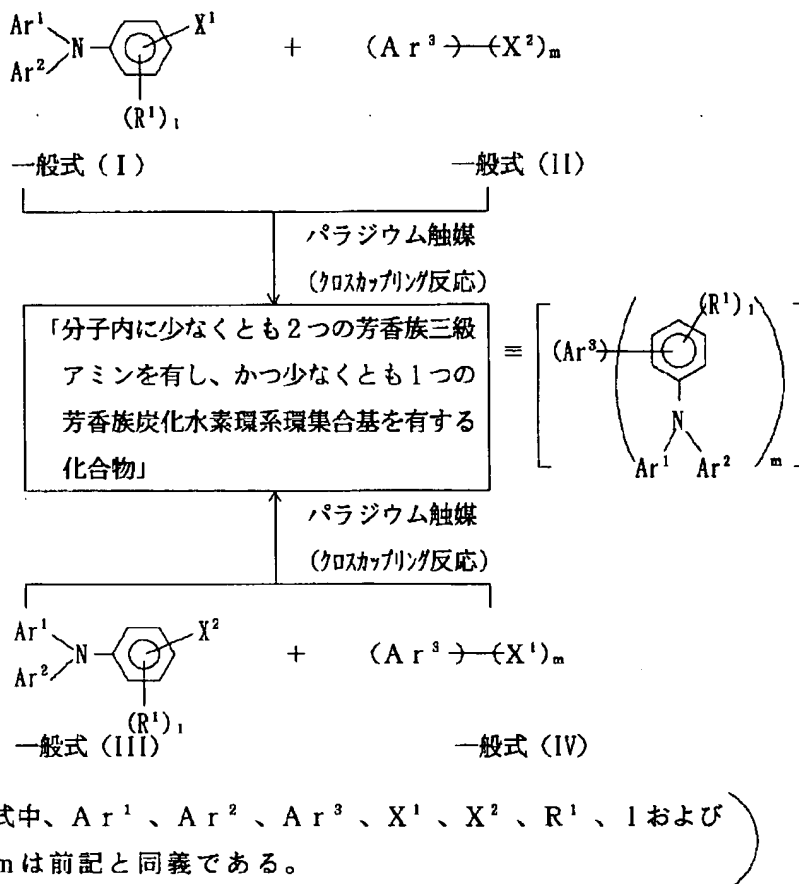
【補正対象項目名】0098

【補正方法】変更

【補正内容】

【0098】

【化29】



【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正内容】

【0110】

【実施例】次に実施例に基づき、本発明の合成方法を詳しく説明する。

実施例1（例示化合物X-1の合成）

3-メチルジフェニルアミン21.9g（0.1mole）（アルドリッチ社より購入）と4-ヨードニトロベンゼン32.4g（0.13mole）をジメチルホルムアミド500mlに溶かし、その中に銅粉を12.7g（0.2mole）と炭酸カルシウム20.7g（0.15mole）を入れ、100℃で約24時間加熱攪拌した。反応液を水に注ぎ、クロロホルムにて3回抽出し、後処理後濃縮し、残渣をカラムクロマトグラフィにて精製すると、3-メチル-4'-ニトロトリフェニルアミンを25.9g（収率85%）得ることができた。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0111

【補正方法】変更

【補正内容】

【0111】得られた3-メチル-4'-ニトロトリフェニルアミン20.0g（0.066mole）を常法により中性鉄還元することにより4-アミノ-3'-メチルトリフェニルアミン17.2g（収率95%）を得た。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0112

【補正方法】変更

【補正内容】

【0112】4-アミノ-3'-メチルトリフェニルアミン15g（0.055mole）、氷50g、水60mlおよび濃硫酸57ml（0.68mol）をフラスコに入れ、メカニカルスターラーで攪拌した。その中に亜硝酸ナトリウム4.1g（0.060mol）を水55mlに溶かし内温が5℃以上にならない程度の速度で滴下した。滴下終了後約1時間同温で攪拌し、得られたジアゾニウム塩水溶液に、5℃以下でヨウ化カリウム13.5g（0.082mol）の70ml水溶液を30分間で滴下した。滴下後1時間同温で攪拌し、室温に戻して2時間攪拌後反応溶液を酢酸エチルで抽出し、水洗、乾燥（無水硫酸マグネシウム）、溶媒減圧留去した。得られた結晶性化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製し、例示化合物（X-1）を20.5g（収率73%）得た。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0118

【補正方法】変更

【補正内容】

【0118】実施例6（例示化合物（IX-2）の合成）
実施例1で得た例示化合物（X-1）20g（52mmol）をテトラヒドロフラン（THF）200mlに溶かし-78℃に冷却した。その中にn-ブチルリチウムの1.6Mヘキサン溶液32ml（52mmol）を滴下した。滴下後30分間攪拌し、その後、ホウ酸トリメチル5.4g（52mmol）のTHF溶液を約1時間で滴下した。1時間攪拌後ゆっくり室温まで温度を上げ、さらに2時間反応させた。次に希硫酸（硫酸12ml+水240ml）を0℃で加え加水分解した。酢酸エチル抽出し、減圧濃縮して得られたボロン酸の固体をトルエン再結により精製すると例示化合物（IX-2）を14.2g（収率90%）得ることができた。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0119

【補正方法】変更

【補正内容】

【0119】実施例7～11（例示化合物（IX-3）（IX-4）（IX-6）、および（IX-8）の合成）
実施例2～5で合成した例示化合物（X-3）（X-4）（X-6）および（X-8）のヨウ化物を用いて実施例6と同様にして、ボロン酸である例示化合物（IX-3）（IX-4）（IX-6）および（IX-8）をそれぞれ88、86、85および、87%の収率で得ることができた。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0121

【補正方法】変更

【補正内容】

【0121】4-ブプロモ-4'，4"-ジニトロトリフェニルアミン8.3g（0.02mol）から、n-ブチルリチウムを用いて実施例6と同様にして、4-〔ビス（4-ニトロフェニル）アミノ〕フェニルリチウムのTHF溶液を調製し、-78℃に冷却後、激しく攪拌しながらホウ酸トリメチル2.1g（0.02mole）のTHF溶液を約1時間で滴下した。その後、実施例6と同様の処理を行ない、例示化合物（IX-7）のボロン酸を6.1g（収率80%）得ることができた。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 211/58		8828-4H	C 0 7 C 211/58	
211/59		8828-4H	211/59	
213/02		7457-4H	213/02	
217/92		7457-4H	217/92	
C 0 7 F 5/02			C 0 7 F 5/02	C
// C 0 7 B 61/00	3 0 0		C 0 7 B 61/00	3 0 0